

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-092727
(43)Date of publication of application : 07.04.1995

(51)Int.Cl. G03G 9/08
G03G 9/087

(21)Application number : 05-262893 (71)Applicant : RICOH CO LTD
(22)Date of filing : 27.09.1993 (72)Inventor : MASUDA MINORU
TOMITA MASAMI
MATSUI AKIO
KAWASAKI KANJIRO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVELOPER AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a dry type one-component electrophotographic developer which does not lower image density even after a long time of use, and does not cause a development obstruction due to contamination in a developer carrying-transfer member and a latent image holder.

CONSTITUTION: The developer is composed of a nucleus toner consisting of at least binding resin, a coloring agent and a charge control agent and silica fine powder being at a ratio of 0.2 to 2.0% in weight to the nucleus toner, and 5 to 70% of the silica fine powder is buriedly provided on the surface of the nucleus toner, and 30 to 95% of the silica fine powder adheres to the surface, and 0 to 10% of the silica fine powder floats.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3309294

[Date of registration] 24.05.2002

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-92727

(43)公開日 平成7年(1995)4月7日

(51)Int.Cl.⁶

G 0 3 G 9/08
9/087

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/ 08 3 7 5
3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平5-262893

(22)出願日

平成5年(1993)9月27日

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 増田 稔

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 富田 正実

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 松井 秋雄

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電子写真用現像剤及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】長時間使っても画像濃度の低下がない上に、現像剤の担持搬送部材や潜像保持体の汚染による現像障害等を起さない電子写真用乾式一成分現像剤を提供すること。

【構成】少なくとも結着樹脂、着色剤及び荷電制御剤からなる母体トナーと、該母体トナーの0.2~2.0重量%のシリカ微粉から成り、かつ該シリカ微粉のうち5~70%が上記母体トナーの表面に埋没し、30~95%が上記母体トナーの表面に付着し、0~10%のシリカ微粉は浮遊していることを特徴とする電子写真用現像剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂、着色剤及び荷電制御剤からなる母体トナーと、該母体トナーの0.2～2.0重量%のシリカ微粉から成り、かつ該シリカ微粉のうち5～70%が上記母体トナーの表面に埋没し、30～95%が上記母体トナーの表面に付着し、0～10%のシリカ微粉は浮遊していることを特徴とする電子写真用現像剤。

【請求項2】 少なくとも結着樹脂、着色剤及び荷電制御剤からなる母体トナーに、該母体トナーの0.1～1.4重量%のシリカ微粉を添加して攪拌することにより、添加したシリカ微粉の一部又は全部を表面に埋没させたトナーを形成後、該トナーに上記母体トナーの0.1～1.9重量%のシリカ微粉を添加して攪拌し、母体トナー表面にシリカ微粉を付着させたトナーを形成すると共に、浮遊したシリカ微粉をシリカ全量の0～10%にすることを特徴とする電子写真用現像剤の製造方法。

【請求項3】 シリカ微粉を付着させたトナーの形成後、浮遊したシリカ微粉の一部を除去して、該シリカ量をシリカ全量の10%以下にすることを特徴とする請求項2に記載の電子写真用現像剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真、静電印刷等に用いられる電子写真用乾式現像剤及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来技術及びその問題点】 感光体上に静電潜像を形成し、これを現像剤によって可視化して記録画像を得る電子写真複写機、プリンター、ファクシミリ等の電子写真を利用する画像形成装置では、粉体状の乾式現像剤を使う現像装置が広く採用されている。このような粉体状乾式現像剤としては、トナーとキャリアを含む二成分現像剤とキャリアを含まない一成分現像剤とが知られ、前者を使った現像方式は比較的安定した良好な記録画像が得られるが、キャリアの劣化やトナーとキャリアの混合比変動が発生し易く、装置の維持管理が煩雑で装置が大型化してしまう欠点がある。一方、一成分現像方式は現像剤がトナーだけで構成されているから前記の欠点がなく、トナーとキャリアとの攪拌やトナー濃度の制御機構が不要である。

【0003】 一成分現像を行う場合は、トナーを現像剤の担持搬送部材へ補給する前に帶電を目的に現像部ホッパー内でトナーを攪拌する。また、一成分現像方式は二成分現像方式よりトナー帶電の機会が少ないために、現像剤塗布ブレードを現像剤の担持搬送部材に圧着してトナーの帶電量を高めているから、トナーにストレスがかかってトナーの流動性や現像性を悪化させる。そこで、トナーにシリカ微粉を混合してトナーの流動性を向上させているが、この方法で繰り返し現像しているとシリカ

微粉がトナー表面に埋没して流動性を低下させてしまう。特開昭57-93352号公報には、トナー表面にあらかじめシリカ微粉を埋没させると共に浮遊状のシリカ微粉も混在させて、流動性低下を防止する現像剤が開示されている。しかし、該現像剤では浮遊状のシリカ微粉が現像剤の担持搬送部材や潜像保持体を汚染し、そのために現像障害を起す等の問題が発生する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、長期間使用しても画像濃度の低下がない上に、現像剤の担持搬送部材や潜像保持体の汚染による現像障害等を起さない電子写真用一成分現像剤を提供することをその課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記課題を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明によれば、少なくとも結着樹脂、着色剤及び荷電制御剤からなる母体トナーと、該母体トナーの0.2～2.0重量%のシリカ微粉から成り、かつ該シリカ微粉のうち5～70%が上記母体トナーの表面に埋没し、30～95%が上記母体トナーの表面に付着し、0～10%のシリカ微粉は浮遊していることを特徴とする電子写真用現像剤が提供される。

【0006】 また、本発明によれば、少なくとも結着樹脂、着色剤及び荷電制御剤からなる母体トナーに、該母体トナーの0.1～1.4重量%のシリカ微粉を添加して攪拌することにより、添加したシリカ微粉の一部又は全部を表面に埋没させたトナーを形成後、該トナーに上記母体トナーの0.1～1.9重量%のシリカ微粉を添加して攪拌し、母体トナー表面にシリカ微粉を付着させたトナーを形成すると共に、浮遊したシリカ微粉をシリカ全量の0～10%にすることを特徴とする電子写真用現像剤の製造方法が提供される。さらに、本発明によれば、シリカ微粉を付着させたトナーの形成後、浮遊したシリカ微粉の一部を除去して、該シリカ量をシリカ全量の10%以下にすることを特徴とする前記電子写真用現像剤の製造方法が提供される。

【0007】 本発明者らの詳細な研究によると、母体トナーに添加されるシリカ微粉の挙動及び該シリカ微粉の添加効果は以下のとおりである。

①母体トナーは融着性の結着樹脂を主成分としているから、帶電させるために母体トナーとシリカ微粉を攪拌する際に、母体トナー表面にシリカ微粉が埋没する現象が起るのは避けられない。

②母体トナー表面にシリカ微粉が埋没していると、該微粉の埋没は次第に困難となって遂に埋没不能となる。すなわち、母体トナーの表面に埋没しているシリカ微粉は、該表面に付着しているシリカ微粉の埋没を抑制している。また、母体トナー表面に付着しているシリカ微粉は、シリカ微粉が母体トナー表面に埋没することを抑制する役割も持っている。

【0008】③トナーの流動性は、母体トナーの表面に付着しているシリカ微粉によって向上するが、該表面に埋没しているシリカ微粉や浮遊しているシリカ微粉はトナーの流動性向上に寄与しない。

④前記の流動性向上は、母体トナー同士の接触がシリカ同士の接触に変るために起る。母体トナーは、融着性接着樹脂が主成分だから多少の粘着性を持ち、そのために母体トナー同士の接触では摩擦抵抗が大きく流動性が悪い。また、母体トナーの表面にシリカ微粉が付着していると帶電性も大幅に向上する。

⑤浮遊状のシリカ微粉は現像剤の担持搬送部材や潜像保持体に付着してフィルミング現象等の現像障害発生の原因となる。しかし、浮遊状のシリカ微粉量がシリカ微粉量全体の10%以下であれば問題となる程の現像障害を起きない。

【0009】本発明は、前記の母体トナーに添加されるシリカ微粉の挙動及び効果に関する詳細な研究に基づいてなされたものである。そして、母体トナーの0.2~2.0重量%のシリカ微粉が添加されると共に、シリカ微粉の5~70%、好ましくは20~50%が母体トナーの表面に埋没し、シリカ微粉の30~95%、好ましくは50~80%が母体トナーの表面に付着し、シリカ微粉の0~10%、好ましくは0~5%が浮遊状態で存在していることを特徴にしている。以上に詳記したシリカ微粉の好ましい存在比は試行錯誤的に得られたものであるが、これらのシリカ微粉存在量は以下の方法で求められる。

【0010】①添加したシリカ微粉の全量は、蛍光X線分析法で求める。すなわち、あらかじめシリカ微粉の添加量が明らかなトナーの蛍光X線分析で検量線を作成し、この検量線を使ってトナー中のシリカ量を蛍光X線分析法で求める。

②浮遊シリカ微粉量は、トナーを界面活性剤を含む水に浸漬して浮遊状のシリカ微粉を洗い流してから前記の方法で該トナー中のシリカ量を求め、①に記載したトナー中の全シリカ量との差から求める。

③表面に付着したシリカ微粉量は、走査型電子顕微鏡で観察して求める。この方法では、測定するトナーの母体トナーと同粒径でシリカ不在の母体トナーに一定量のシリカ微粉を加えて標品を作製し、これを使って表面付着量を求める。

④表面に埋没しているシリカ微粉量は、①に記した全シリカ量から②に記した浮遊シリカ微粉量と③に記した表面付着のシリカ微粉量を除いて求める。

【0011】本発明による。現像剤の好ましい製造方法は、シリカ微粉を2回に分けて母体トナーに添加する方法である。すなわち、最初の添加後にアイブリタイザーやミキサー等で高速に比較的長時間攪拌し、添加したシリカ微粉の一部又は全部を母体トナー表面に埋没させ、二回目に添加したシリカ微粉はミキサー等で母体トナー

表面に付着させれば良い。また、実施例からも分るように、攪拌・混合法が適切であれば1回のシリカ微粉添加でも本発明の現像剤を得ることができる。本発明で使用されるシリカ微粉は、一次粒子の直径が少なくとも1μm以下、好ましくは0.1μm以下のシリカ微粉である。また、本発明の現像剤を作製する場合に実施される浮遊状シリカ微粉の減少法は、シリカ微粉を含有している現像剤の分級によって行われる。

【0012】本発明で使用される母体トナー用の接着樹脂は、ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン系単重合体；スチレン/p-クロルスチレン共重合体、スチレン/プロピレン共重合体、スチレン/ビニルトルエン共重合体、スチレン/ビニルナフタリン共重合体、スチレン/アクリル酸メチル共重合体、スチレン/アクリル酸エチル共重合体、スチレン/アクリル酸ブチル共重合体、スチレン/アクリル酸オクチル共重合体、スチレン/メタクリル酸メチル共重合体、スチレン/メタクリル酸エチル共重合体、スチレン/メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン/α-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン/アクリロニトリル共重合体、スチレン/ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン/ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン/ビニルメチルケトン共重合体、スチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/イソブレン共重合体、スチレン/アクリロニトリル/インデン共重合体、スチレン/マレイン酸共重合体、スチレン/マレイン酸エステル共重合体等のスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート；ポリブチルメタクリレート；ポリ塩化ビニル；ポリ酢酸ビニル；ポリエチレン；ポリプロピレン；ポリエステル；ポリウレタン；ポリアミド；エボキシ樹脂；ポリビニルブチラール；ポリアクリル酸樹脂；ロジン；変性ロジン；テルペン樹脂；フェノール樹脂；脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂；芳香族系石油樹脂；塩素化パラフィン；パラフィンワックス等であり、これらは単独又は混合して使用される。なお、本発明者等の検討によると上記のうち特にスチレン/ブチルアクリレート共重合体の使用時に好ましい結果が得られる。

【0013】本発明で使用される母体トナー用の荷電制御剤としては、正帯電性に制御するものでは第四級アンモニウム塩等の塩基性電子供与性有機物質が、負帯電性に制御するものとしてはモノアゾ染料の金属錯体、テトラフェニルホウ素ナトリウム及びカリウム等のテトラフェニルホウ素誘導体等が挙げられる。また、母体トナー中に含有される荷電制御剤量は接着樹脂量の1~10重量%である。本発明で使用される母体トナー用の着色剤は、既知の電子写真用乾式現像剤に使用される着色剤の全部が使用可能であり、カーボンブラックや各種の染顔料が使用される。また、本発明で使用される母体トナーには、従来の電子写真用乾式現像剤に添加されている各種添加剤、例えば離型剤や熱融着防止剤や滑剤等を添加

しても良く、これらの添加で大幅に性能が向上する場合もある。

【0014】本発明の一成分現像用トナーを磁性トナーとして使用する場合の磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケル等の金属；これらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タンクスチン、バナジウム等との合金及びその混合物等が挙げられる。これら*10

(母体トナーの製造)

ポリエステル	4.3部
ステレンーアクリル酸ブチル共重合体	4.3部
サリチル酸亜鉛塩（荷電制御剤）	3部
カルナウバワックス（離型剤）	4部
赤色顔料	7部

上記組成物をブレンダーで十分に混合してから、120～140℃に熱した2本のロールで溶融・混合した。次に、該混練物を自然放冷後にカッターミルで粗粉碎し、ジェット気流を使った微粉碎機で粉碎後に風力分級機を使って分級し、体積平均粒径1.1μmの母体トナーを得た。この母体トナーにシリカ微粉を加え、その混合条件を変えて実施例に記載した一成分現像剤を作製した。また、該現像剤をレザープリンターに装填して現像を行い、画像濃度等を測定・評価した。

【0017】実施例1

前記の方法で作製した母体トナー100部に1.0部のシリカ微粉を添加し、ミキサーで30分間混合した。その結果、シリカ微粉の6%が浮遊シリカ、8.5%が表面付着シリカ、9%が表面埋没シリカとなっている一成分現像剤を得た。この現像剤使用時の初期画像濃度は1.25で、10,000枚プリント後の画像濃度は1.19となり、劣化の少ない良好な画像が得られた。

【0018】実施例2

前記の母体トナー100部に0.5部のシリカ微粉を添加し、ミキサーで60分間混合してから更に0.5部のシリカ微粉を加えてミキサーで1分間混合し、シリカ微粉の8%が浮遊シリカ、表面付着シリカが8.2%、表面埋没シリカが1.0%となっている一成分現像剤を得た。この現像剤使用時の初期画像濃度は1.30で、10,000枚プリント後の画像濃度は1.26となり、劣化の少ない良好な画像が得られた。

【0019】実施例3

前記の母体トナー100部に0.6部のシリカ微粉を添加し、ハイブリタイザーで混合してから更に0.4部のシリカ微粉を加えてミキサーで1分間混合し、シリカ微粉の6%が浮遊シリカ、表面付着シリカが3.3%、表面埋没シリカが6.0%となっている一成分現像剤を得た。この現像剤使用時の初期画像濃度は1.28で、10,000枚プリント後の画像濃度は1.27となり、劣化

*の強磁性体は、平均粒径が0.1～2μm程度の微粉状のものが望ましく、母体トナー中への含有量は結着樹脂100重量部当たり20～200重量部、好ましくは40～150重量部とするのが良い。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこの実施例で限定されるものではない。なお、以下に示す部及び%は重量基準である。

【0016】

のない良好な画像が得られた。

【0020】実施例4

前記の母体トナー100部に0.3部のシリカ微粉を添加し、ハイブリタイザーで混合してから更に0.8部のシリカ微粉を加えてミキサーで1分間混合した。次いで、これを分級して浮遊しているシリカ微粉を取り除いた。その結果、シリカ微粉全体の1%が浮遊シリカ、6.9%が表面付着シリカ、3.0%が表面埋没シリカとなっている一成分現像剤を得た。この現像剤使用時の初期画像濃度は1.35で、10,000枚プリント後の画像濃度は1.34となり、劣化のない良好な画像が得られた。

【0021】比較例1

前記の母体トナー100部に1.0部のシリカ微粉を添加し、ミキサーで1分間混合してから該混合物を分級して浮遊状シリカ微粉を除いた。その結果、シリカ微粉の7%が浮遊シリカ、9.3%が表面付着シリカで表面埋没シリカがない一成分現像剤を得た。この現像剤使用時の初期画像濃度は1.27で、10,000枚プリント後の画像濃度は0.85となり、該現像剤では使用していると得られる画像濃度が著しく減少することが認められた。

【0022】比較例2

前記の母体トナー100部に0.8部のシリカ微粉を添加し、ハイブリタイザーで混合してから更に0.2部のシリカ微粉を加えてミキサーで1分間混合し、シリカ微粉の2%が浮遊シリカ、1.8%が表面付着シリカ、8.0%が表面埋没シリカとなっている一成分現像剤を得た。この現像剤使用時の初期画像濃度は1.00であったが、5000枚までプリントした時点でホッパー内の現像剤が凝集して現像剤の補給ができなくなった。

【0023】比較例3

前記の母体トナー100部に0.3部のシリカ微粉を添加し、ハイブリタイザーで混合してから更に0.6部の

シリカ微粉を加えてミキサーで1分間混合し、次いで0.1部のシリカ微粉を添加してスパチラで混合した。このようにして作製した現像剤では、シリカ微粉の15%が浮遊シリカ、55%が表面付着シリカ、30%が表面埋没シリカとなっていた。この現像剤使用時の初期画像濃度は1.31で、10,000枚プリント後の画像濃度は1.29であったが、この複写実験では複写中の感光体上にシリカ微粉が付着して現像障害を起した。

【0024】以上の結果からも分るように、実施例の現像剤を使った複写実験では初期画像濃度と10,000枚複写後の画像濃度の差が僅少な上に、複写中のトラブル発生が皆無なことが分かる。また、母体トナー表面に埋没しているシリカ微粉と表面に付着しているそれと浮遊状シリカ微粉の比が理想的な実施例4や理想に近い実施例3では、10,000枚複写後の画像濃度と初期画像濃度が同じであり、シリカ微粉の配分を適確に行えば理想的な一成分現像剤が得られることが分かる。一方、前記*

*のシリカ微粉配分が本発明の現像剤と違う現像剤を使った比較例の実験では、10,000枚の複写実験中にトラブルが発生したり（比較例2、3）、複写実験中の経時的画像濃度低下が著しかったりして（比較例1）、実施例の現像剤と同じ原料を使っているのに大幅に品質差のあることが分かる。

【0025】

【発明の効果】本発明の電子写真用乾式一成分現像剤は、母体トナー表面に付着しているシリカ微粉が、母体トナー表面に埋没しているシリカ微粉及びシリカ微粉の適切な配分比のために安定しており、そのために該現像剤を使った複写画像は画像濃度が高い上に、その画像濃度が10,000枚の複写後もほとんど低下せず、且つ現像剤の担持搬送部材や潜像保持体を汚染したり傷付けたりすることもないから、複写による現像障害を起さない現像剤である。

フロントページの続き

(72)発明者 川崎 寛治郎
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内